

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-037113

(43)Date of publication of application : 18.02.1987

(51)Int.Cl.

B29C 41/26  
 B29C 41/28  
 C08J 5/18  
 // G03C 1/78  
 B29K 1:00  
 B29L 7:00

(21)Application number : 60-176834

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 13.08.1985

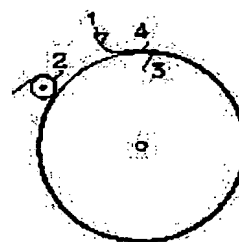
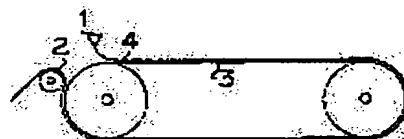
(72)Inventor : ONO KAZUHIRO  
SAITO HIROKI

## (54) MANUFACTURE OF CELLULOSE TRIACETATE FILM

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enable to improve a film manufacturing speed by shortening a period of time up to peeling-off of the same from after casting by a method wherein the total of ingredients such as cellulose triacetate and others which become of solids is made into specific concentration and a dope whose ratio of a solvent other than methylene chloride falls within a specific range is cast over a supporter whose temperature is less than fixed surface temperature.

**CONSTITUTION:** A dope whose concentration of cellulose triacetate is high is used; one whose concentration of the total of ingredients becoming solids after dryness of the cellulose triacetate and others is more than 18wt%, which is desirably 20W35wt%, is suitable; and a solvent is a mixed one between methylene chloride and other solvent. The other solvents are alcohol of 1W4C and as for their mixture ratio, the methylene chloride is 87W75wt%. As for casting method of the dope, though either of a band casting method and drum casting method may be used, the whole sphere extending from a casting part 1 to a peeling-off part 2 especially the circumference of the peeling-off part 2 is cooled. a cooling temperature is so controlled that the surface temperature becomes less than 10° C. With this construction, strength of a film at the time of peeling-off becomes less than 1/10 as compared with adhesion normally, through which drastic speedup becomes possible.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平5-17844

⑬ Int. Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭公告 平成5年(1993)3月10日
B 29 C 41/26		7016-4F	
41/28		7016-4F	
C 08 J 5/18	CEP	9267-4F	
// G 03 C 1/76		8910-2H	
B 29 K 1:00			
B 29 L 7:00		4F	

発明の数 1 (全6頁)

⑮発明の名称 セルローストリアセテートフィルムの製造方法

⑯特 願 昭60-176834

⑰公 開 昭62-371131

⑱出 願 昭60(1985)8月13日

⑲昭62(1987)2月18日

⑳発 明 者 小 野 和 宏 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

㉑発 明 者 斎 藤 博 樹 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

㉒出 願 人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

㉓代 理 人 弁理士 田中 政 浩

㉔審 査 官 小 林 正 巳

㉕特許請求の範囲

1 セルローストリアセテート及びその他の乾燥後固体となる成分の和の濃度が18~35重量%であつてかつ溶媒組成におけるメチレンクロライド以外の溶媒の比率が13~25重量%であるドーブを表面温度10℃以下の支持体上へ流延することを特徴とする、溶液流延法によるセルローストリアセテートフィルムの製造方法

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は写真感光材料の支持体などに使用されるセルローストリアセテートフィルムの製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

セルローストリアセテートを溶液流延法で製膜する場合の溶媒には一般にメチレンクロライドか又はメチレンクロライドと10%程度のアルコール類との混合溶媒が用いられているが、そのままで流延されたフィルムの凝固速度が極めて遅いためにセルローストリアセテートに対する貧溶媒であるメタノール等がさらに添加されている。

しかしながら、このメチレンクロライドドーメ

2  
ノール混合溶媒ではまだ凝固速度が遅く支持体からの剝離に時間がかかるためその改良研究が種々行なわれてきた。例えば、米国特許第2607704号、同第2739069号、特公昭45-9074号、特開昭54-48862号等の諸明細書にはブタノール、シクロヘキサン等の貧溶媒を添加してゲル化を促進する方法が開示されている。また、米国特許第2221019号には流延したドーブを冷却することによりゲル化をはやめる方法が開示されている。米国特許第3793043号には金属塩を用いてゲル化を促進する方法が開示されている。

一方、セルロースアセテートプロピオネート等のドーブを冷却したドラム上へ流延してこれを風乾燥し剝離することにより流延後剝取に至る時間を5分以内に短縮する技術も報告されている(米国特許第2319052号)。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ブタノール、シクロヘキサン等の貧溶媒あるいは金属塩を加えてゲル化を促進する方法はいずれも無端バンドあるいはドラム(以下、一括して支持体という。)上に流延後この支持体が一回転する間に流延層から溶媒を少なくとも支持体から剝

離可能になるまで蒸発させて固化させ、支持体から剝離しなければならない。ところが、この剝離可能になるまで乾燥するのにかなり時間を要する。このような方法では、剝離時におけるフィルム中の溶媒量は乾燥後のフィルム重量に対して100%程度が一般に限界である。従つて、例えば特開昭54-48862号公報の実施例に示されるように、剝離可能な上限速度はゲル化溶媒量が少ない場合には1.0~1.1 m/min程度(1周6 mのバンドでの乾燥時間約330秒)そして適当量のゲル化溶媒を添加した場合でも最高2.6 m/min程度(1周6 mのバンドでの乾燥時間約140秒)にすぎない。このため、実際の製造工程でコスト的に妥当な製膜速度の下限を10 m/minとしても支持体の1周が20 m以上の大きな設備が必要になる。一方、剝離までの時間を短縮するために乾燥速度を上げると発泡を生じ、乾燥不十分な状態で剝離すれば剝残りを生じてフィルムの平面性、透明性を損なう。そして一旦これらが発生すると次から次へ発泡や剝残りを誘発するため製膜を停止するか又は製造速度を落して清掃しなくてはならず、再開後もこれらのトラブルを起こす限界に近いところで行なわれる定常運転状態に戻すまでに運転速度を徐々に上昇させる必要があるため数時間かかる。

また、流延したドーブを冷却してゲル化させる方法においてもフィルムを剝ぎ取るまでにある程度の溶剤を蒸散させておく必要がある。その理由は前記特許公報には特に記されていないが、本発明者らの実験では、溶剤の大部分が残った状態では、単にゲル化だけさせても剝ぎ取ったフィルムの自己支持性が不充であつた。そして、剝ぎ取部やその後の搬送部で不均一な伸びや変形を生じやすく、また、剝ぎ取後の乾燥過程でフィルムの収縮が大きくて、良好な品質のものが得られなかつた。前記特許の方法においては、溶剤の除去のために、第4図に示すように、バンド3の後半部で管5から供給された熱風6を多数の細孔7から吹き出させて乾燥を促進することも行なわれていた。しかしながら、この方法ではフィルムからの溶剤の蒸発速度が非常に遅く、前述の伸び、変形、収縮といった問題を起こさない程度まで溶剤を除去するまでにかなりの時間を要し、製膜速度を大巾に上昇させることは困難であつた。

一方、セルローストリアセートプロピオネート等のドーブを冷却した支持体上へ流延して風乾燥するだけで剝離可能にする技術は現在までセルローストリアセート系には導入されていない。その理由はセルローストリアセートは溶媒に対する溶解性が悪く工場生産に適する高濃度ドーブの製法が開発されていなかったこと及び低濃度では前述の問題点があつて冷却だけでは安定した剝ぎ取を行なえなかつたことによる。

10 本発明の目的は流延後剝ぎ取までの時間を短縮して流延設備をコンパクト化しあるいは製膜速度を高める手段を提供することにある。

本発明の別の目的は発泡や剝ぎ残りを生じない安定した製膜方法を提供することにある。

15 本発明のさらに別の目的は製膜の起動運転条件と定常運転条件が同一で起動操作の容易な製膜方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

20 本発明のこのような目的はセルローストリアセートが高濃度でかつ特定の組成の混合溶媒を用いたドーブを利用することによつて達成される。

すなわち、本発明は、セルローストリアセート及びその他の乾燥後固体となる成分の和の濃度が18~35重量%であつてかつ溶媒組成におけるメチレンクロライド以外の溶媒の比率が13~25重量%であるドーブを表面温度10℃以下の支持体上へ流延することを特徴とする。溶液流延法によるセルローストリアセートフィルムの製造方法に関するものである。

30 ドーブはセルローストリアセートの濃度が高いドーブを使用し、セルローストリアセート及びその他の乾燥後固体となる成分の和の濃度が18重量%以上、好ましくは20~35重量%のものが適当である。その他の乾燥後固体となる成分は例えばトリフェニルフオスフェートのような可塑剤、そのほか必要により加えられる各種添加剤などである。

40 溶媒はメチレンクロライドと他の溶媒との混合溶媒である。他の溶媒はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルコール、例えばメタノール、n-ブタノール等、シクロヘキサン等のセルローストリアセートに対する貧溶媒である。これらは1種であつてもよく、2種以上のものを併用してもよい。混合比はメチレンクロライドが87~75重量%、従つてその他の溶媒

が13~25重量%である。

セルローストリアセテートの濃度及び溶媒の組成は、上記の範囲内において、後述の方法によるドープの製造が容易でありかつ10℃以下の所定温度でなるべく早くゲル化が進行するように定められる。ドープのゲル化温度はセルローストリアセテートの濃度、溶媒組成などに依存する。溶媒にメチレンクロライド92重量%とメタノール8重量%の混合溶媒A及びメチレンクロライド83重量%、メタノール7重量%及びn-ブタノール10重量%の混合溶媒Bを用いて、セルローストリアセテート濃度とゲル化温度との関係を測定した結果を第1図に示す。同図に示すように、ドープ濃度が高い程、又貧溶媒濃度が高い組成程支持体温度を高くすることが可能であるが、ドープ濃度35%以上では流延ビードの形成はメルトフラクチャーにより乱され、また、均質ドープを作ることが難しい。一方、貧溶媒含有率を25%以上とすると、ドープに白濁が生じたり、増粘のため輸送が困難となるなどの欠点がある。

本発明はこのような高濃度ドープを工業的に製造しうる技術を開発してはじめて達成されたものである。

このような高濃度ドープは例えば、セルローストリアセテートと前記の溶媒を加圧容器に入れて密閉し、加圧下で該溶媒の常圧における沸点以上でかつ該溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱し、攪拌することによつて得られる。

セルローストリアセテート、溶媒、そのほか必要により加えられる添加剤等は予め粗混合してから加圧容器に入れてもよく、あるいは別々に投入してもよい。

加圧容器の種類は問うところではなく、要は所定の圧力に耐えるものであればよい。この加圧容器は加熱しうるようにするほか攪拌もしうるようにする必要がある。

加圧は、窒素ガスなどの不活性気体を圧入することによつて行なつてもよく、また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇のみによつて行なつてもよい。そのほか、加圧容器を密閉後セルローストリアセテート、溶媒、その他の添加物の一部又は全部を圧入することによる容器内の気相容積の減少を利用することもできる。

加熱は外部から行なうようにすることが好まし

く、例えばジャケットタイプのものは好適である。そのほか、外部にプレートヒータ等を設け、配管でつないで循環させることによる加熱も可能である。

攪拌翼は容器壁近傍に達する長さのものがよく、端部には容器壁部の液膜更新のために掻取翼を設けることが好ましい。

加圧容器にはそのほか圧力計、温度計などの計器類を適宜配設する。

加圧容器に前述の原料を入れて加圧下で加熱を行なう。加熱温度は溶媒の沸点以上でかつ該溶媒が沸騰しない範囲の温度である。この温度は60℃以上が好ましく、特に80~110℃程度が好適である。圧力はこの設定された温度において溶媒が沸騰しないように定められる。

溶解後は、冷却してから容器から取り出すかあるいは容器からポンプ等で抜き出して熱交換器等で冷却し、これを製膜に供する。

この溶解方法においては加圧することにより、常圧における沸点以上に加熱することができ、また沸騰を抑えて過濃縮状態を生じないようにしてゲル発生を防止している。加熱によつて、溶解度及び溶解速度を上昇させ、短時間に完全に溶解することを可能にしている。

ドープの流延方式は第2図に示すようなバンド流延方式あるいは第3図に示すようなドラム流延方式のいずれでもよいが、いずれの場合も流延部1から剝取部2までの全域、特に剝取部2周辺を冷却する。剝離に関係するのは支持体3とドープ4の界面が主であるから、支持表面を十分に冷却することが重要である。冷却の方法は特に制限されるものではなく、冷媒あるいは冷風による方法、ヒートパイプによる方法などをいずれも利用できる。冷却温度は支持体表面温度が10℃以下、好ましくは5℃以下になるようにする。

乾燥風は使用しなくともよいが、支持体表面温度を上昇させなければ、使用してもよい。本発明の方法においてはフィルムを乾燥しなくとも支持体から剝離できるので剝離されたフィルムが伸びやすい。乾燥風を用いれば剝離前にフィルムの表面が乾燥して剝離後のフィルムの伸びを防止できる利点がある。

〔作用〕

ドープのセルローストリアセテートを一定範囲

の高濃度にすること及び貧溶媒を一定比率で加えることによつてゲル化を促進している。

#### 〔実施例〕

##### 実施例 1

セルローストリアセテート酢化度61%	100部
トリフェニルフオスフェート	15部
メチレンクロライド	290部
n-ブタノール	20部
メタノール	40部

(尚、本明細書における「部」はすべて重量部を表わしている。)

上記の組成の原料から得られたドーブを有効長6mのバンド流延機を用いて乾燥膜厚が100 $\mu$ mになるように流延した。バンドの温度は5℃とし、乾燥のための送風は行なわなかつた。

その結果、透明で平面性の良好なフィルムを連続的に得られる流延速度の限界(以下、「限界速度」という。)において流延されたドーブがバンド上にある時間(以下、「剥取限界時間」という。)は20秒であり、従つて限界速度は18m/分であつた。この限界速度を越えたときの故障原因は、剥ぎ取つたフィルムの伸びによる切断であつた。

##### 比較例 1

一方、比較のために同じドーブをバンド温度15℃で流延したところ、剥取限界時間は、450秒であり、限界速度は0.8m/分であつた。

##### 比較例 2

次に、やはり比較のために、

セルローストリアセテート酢化度61%	100部
トリフェニルフオスフェート	15部
メチレンクロライド	575部
n-ブタノール	35部
メタノール	100部

よりなる、組成の原料を前記の方法と同様にして溶解し、ドーブを作製した。

このドーブを同じバンド流延機でバンドの温度を5℃にして流延した。この場合には70℃の乾燥風を送風した。また、バンドの速度は0.1m/分づつ増速していった。

その結果、得られた剥取限界時間は226秒であり、限界速度は1.6m/分であつた。限界速度を越えた場合の故障原因は剥残りの発生であつた。

##### 比較例 3

バンドの温度を35℃とし、乾燥風を80℃に設定して上記と同様に送風した場合の剥取限界時間は133秒であり、限界速度は2.7m/分であつた。限界速度を越えた場合の故障原因は発泡であつた。

##### 実施例 2

セルローストリアセテート酢化度60%	100部
トリフェニルフオスフェート	15部
メチレンクロライド	370部
n-ブタノール	45部
メタノール	20部

上記の組成の原料を実施例1と同様にして溶解し、ドーブを作製した。

このドーブを実施例1で用いたバンド流延機で流延した。バンドの温度は0℃とし、30℃の乾燥風を送風した。この場合にははじめから30℃の風を送つた。

その結果、剥取限界時間は36秒であり、従つて限界速度は10m/分であつた。限界速度を越えた場合の故障原因は剥ぎ取つたフィルムの伸びによる切断であつた。

##### 比較例 4

一方、比較のための同じドーブをバンド温度30℃、乾燥風温度75℃で流延したところ、剥取限界時間は171秒であり、限界速度は2.1m/分であつた。限界速度を越えた場合の故障原因は剥残りの発生であつた。

##### 実施例 3

セルローストリアセテート酢化度61.5%	100部
トリフェニルフオスフェート	15部
メチレンクロライド	325部
メタノール	60部

上記の組成の原料を溶解し、ドーブを作製した。このドーブを実施例1で用いたバンド流延機で流延した。バンドの温度は5℃とし、乾燥風は使用しなかつた。

その結果、剥取限界時間は25秒であり、従つて限界速度は14.4m/分であつた。限界速度を越えた場合の故障原因は実施例1及び2と同様剥ぎ取つたフィルムの伸びによる切断であつた。

##### 比較例 5

一方、比較のために同じドーブをバンド温度30℃、乾燥風温度110℃で流延したところ、剥取限界時間は120秒であり、限界速度は3.0m/分であつた。限界速度を越えた場合の故障原因は発泡であつた。

あつた。以上の実施例では、いずれも条件を最初に設定した後、連続的にポンプ流量と流延速度をあげることが容易であつた。そして、結果として10倍近く製膜速度をあげることが可能とわかつた。

#### 〔発明の効果〕

本発明の方法では、支持体とフィルムの接着力にうちかつて剥ぎとることが律速にならない。本発明における律速条件は、支持体から剥れたフィルムの自重の影響やその慣性に打ちかつ程度のフィルム強度を剥取時にフィルムに与えることであり、その力は接着力に比べ通常1/10以下である。その為大巾なスピードアップが可能となる。その結果例えば、従来有効長20mの設備を使用していた場合、同一速度を保つのに2～3mの有効長の設備で良い事になり、設備コスト、及びランニングコストを大巾に低下させることができる。

次に、本発明の方法では、未乾燥のドーブを高温にすることがないため、溶媒の沸騰に起因する発泡は全く発生しない。従来法では未乾燥フィルムの温度が、主溶媒であるメチレンクロライドの沸点40℃を越えると発泡が生ずる。

又、本発明の方法は、従来の乾燥によるドーブの固化を主メカニズムにしておらず、特定条件の

ドーブが低温でゲルセットすることを剥取の主メカニズムにしており、支持体表面温度が十分に低温であるかぎり、剥残りは発生しない。以上により、従来セルローストリアセテート製膜の最大の5 問題であつた支持体上への剥残りを考えず、スピードの増減が自由に行なえるという利点がある。

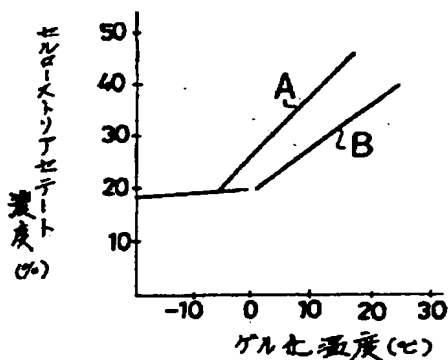
又さらに本発明の方法では起動運転条件を定常運転条件と同一にすることができ、その結果、起動時のめんどろな調整運転が不要となる。

10 このような数々のすぐれた効果を有する本発明は高濃度ドーブをゲルのない状態で製造しうる技術の完成によつてはじめて完成できたものである。

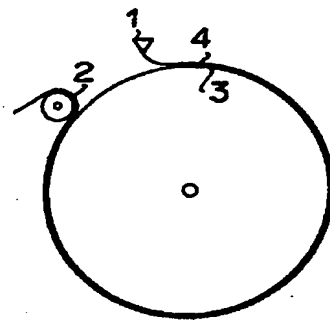
#### 図面の簡単な説明

15 第1図はメチレンクロライド-メタノールあるいはメチレンクロライド-メタノール- $n$ -ブタノールの2種の混合溶媒を用いたドーブについてセルローストリアセテート濃度とゲル化温度の関係を測定した結果を示すものである。第2図はバンド流延装置のそして第3図はドラム流延装置のそれぞれ概要を示す図である。第4図はバンド流延装置の従来の冷却剥取方式を示す側面図である。

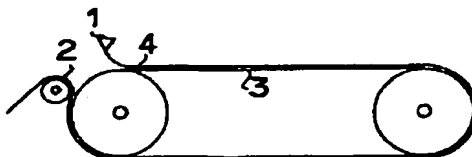
第1図



第3図



第2図



第 4 図

